

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A) 昭61-81407

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月25日

C 08 F 10/00
4/64

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全14頁)

⑮ 発明の名称 触媒及び重合体製造方法

⑯ 特 願 昭60-105749

⑰ 出 願 昭60(1985)5月17日

優先権主張 ⑱ 1984年5月17日 ⑲ 米国(US) ⑳ 611263

㉑ 発 明 者 クリフオード サイ アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル, ケンシントン ウェイ 2425

㉒ 出 願 人 ファイリツプス ベトロ リューム コンパニー アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル(番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 浅村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

触媒及び重合体製造方法

2. 特許請求の範囲

1. (1) 二ハロゲン化マグネシウム、またはマグネシウムヒドロキシハライドと遷移金属化合物(この遷移金属は少なくとも一つのハイドロカルビルオキシド、イミド、アミド、またはメルカプチド基に結合したチタン)とを反応させ第1の触媒成分を形成させること、
- (2) 当該第1触媒成分の溶液と有機アルミニウム化合物より成る第2の触媒成分とを約-100℃乃至約70℃の範囲の温度にて混合して沈殿を生じしめること、
- (3) 段階(2)後に残っている上澄液の少なくとも一部の存在のもとに段階(2)からの沈殿物を段階(2)に用いられた温度より高くしかも少なくとも50℃の温度によで上げ、十分な時間をかけてさらにある程度の量の沈殿を生じしめること、

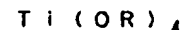
(4) 段階(3)から生ずる固体沈殿物をハロゲンイオン交換剤と反応させること、

より成ることを特徴とする触媒製造方法。

2. 段階(3)が約50℃乃至約110℃の範囲の温度で行われる特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 二塩化マグネシウムが段階(1)で使われる特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

4. 当該遷移金属化合物が式：



(式中、Rはそれぞれ同一でも、異つても良いが、炭素原子1乃至10個を含むアルキル基である)のチタン化合物より成る。特許請求の範囲第1～3項のいずれかの項に記載の方法。

5. 当該ハロゲンイオン交換剤が $TiCl_4$ である。特許請求の範囲第1～4項のいずれかの項に記載の方法。

6. 当該第2触媒成分がエチルアルミニウムセスキクロライドである特許請求の範囲第1～5項のいずれかの項に記載の方法。

7. 当該第2触媒成分が式：



(式中、Rはそれぞれ炭素原子1乃至20個を含む直鎖又は枝分れ鎖ハイドロカルビル基から独立的に選ばれ、且つXはハロゲン原子である)を有するハイドロカルビルアルミニウムハライドであることを特徴とする特許請求の範囲第1〜6項のいずれかの項に記載の方法。

8. 段階③が約90℃乃至約110℃の範囲の温度で行われる特許請求の範囲第1〜7項のいずれかの項に記載の方法。

9. 当該遷移金属化合物が実質的にチタニウムテトラエトキシドである特許請求の範囲第1〜8項のいずれかの項に記載の方法。

10. 段階④が約-100℃乃至約50℃の範囲の温度で行われる特許請求の範囲第1項乃至第9項のいずれかに記載の方法。

11. 段階④が約30℃の温度で行われる特許請求の範囲第10項に記載の方法。

(4) 段階③から生ずる固体沈殿物をハロゲンイオン交換剤と反応させること、

によつて製造される触媒と接触させることを特徴とする重合体製造方法。

13. エチレンが重合可能性化合物として使われる特許請求の範囲第12項に記載の方法。

14. エチレン単独重合体が製造される特許請求の範囲第13項に記載の方法。

15. エチレンと1-ヘキセンとの共重合体が製造される特許請求の範囲第13項に記載の方法。

16. 上澄液の少なくとも一部分が段階③の完結前に除去される特許請求の範囲第12項乃至第15項のいずれかの項に記載の方法。

17. 上澄液容積の1/4乃至5/6が段階③の行われる前に除去される、特許請求の範囲第16項に記載の方法。

18. 上澄液容積の1/2乃至3/4が段階③の行われる前に除去される、特許請求の範囲第17項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

12. 脂肪族モノ・オレフィン、共役ジエン、ビニル芳香族化合物である少なくとも一つの重合可能な化合物またはこれらの二つ以上の混合物を重合条件下に、

(1) 二ハロゲン化マグネシウム、またはマグネシウムヒドロキシハライドと遷移金属化合物(この遷移金属は少なくとも一つのハイドロカルビルオキシド、イミド、アミド、またはメルカプチド基に結合したチタン)とを反応させ第1の触媒成分を形成させること、

(2) 当該第1触媒成分の溶液と有機アルミニウム化合物より成る第2の触媒成分とを約-100℃乃至約70℃の範囲の温度にて混合して沈殿を生じしめること、

(3) 段階(2)後に残っている上澄液の少なくとも一部の存在のもとに段階(2)からの沈殿物を段階(2)に用いられた温度より高く、しかも少なくとも50℃の温度にまで上げ十分な時間をかけて、さらにある程度の量の沈殿を生じせしめること、

本発明の要旨

本発明は触媒、触媒製造方法及び触媒使用方法に関する。他の面では、本発明は特に効果的なオレフィン重合触媒及び方法に関する。

例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテン共重合体等々のようなオレフィン重合体の製造においてそのようなポリマーを製造するに用いられる多くの方法及び触媒の重要な点は生産性である。生産性とは与えられた量の触媒を用いて得られる固体ポリマーの量、即ち収率である。生産性が十分に高いならばポリマー中に残存する触媒の量は十分低く、残存触媒の存在はポリマーの性質に顕著に影響を与えることはなく、残存触媒を除去するために付加的な処理をすることの必要性はなくなる。当技術に熟達した者は知っていることではあるが、ポリマーから残存触媒を除去することは高価な方法であり、従つて残存触媒の除去が必要でなくなるような十分高い生産性を付与する触媒を採用することが極めて望ましいのである。

触媒の生産性に加えて、方法及び触媒のもう一つの重要な点はポリマー粒子の性質である。強さ、寸法の均一性、及び比較的少ない微粉によつて特性づけられるポリマー粒子を製造することが望ましい。微粉を比較的高い割合で有するポリマー粉は装置の修正を行うことにより取り扱うことが出来るけれども、生産性が高く、しかも微粉が少ないポリマーが極めて望ましい。

米国特許第4, 363, 746号には、従来からある頂合触媒の多くよりはるかに活性な触媒が開示されている。そのような触媒の一つは二塩化マグネシウムのような金属ハロゲン化合物とチタニウムテトラアルコキシドのような遷移金属化合物とを反応させて第一の触媒成分を作り、ついで、この第一の触媒成分の溶液を有機金属還元剤と反応させ固体を得、ついでその固体を四塩化チタンのようなハロゲンイオン交換性塩と反応させることによつて調整される。このような触媒は極度に活性ではあるけれども、経験の示すところによれば商業的規模のループ型反応器に用いられる時に

は微粉の水準が所望の水準よりしばしば大きくなる。

米国特許第4, 326, 988号にはそのような触媒にプレポリマーを配合させることにより、触媒の生産性に重大な影響を与えることなく製品中の微粉ポリマーの水準を減少することが出来ることが開示されている。しかしながらプリポリマーを採用する方法は触媒調整において付加的な段階及び反応物の必要性を追加し、従つて触媒製造の費用を追加することになる。

本発明の目的は、プレポリマーの使用に頼ることなく優秀な生産性と低い微粉ポリマー水準を提供する米国特許第4, 363, 746号開示型の変性触媒を製造することである。

本発明の概要

本発明によれば(1)ハロゲン化金属と遷移金属化合物とを反応させ第一の触媒成分を作ること、(2)当該第一触媒成分の溶液を約-100℃〜約70℃の範囲の温度にて有機アルミニウム化合物よりなる第二触媒成分と混合して沈澱を生成させ

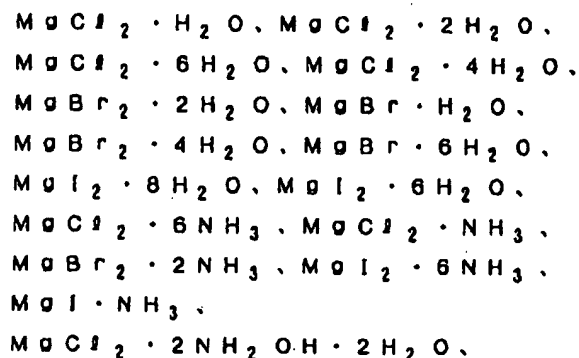
ること、(3)段階(2)からの沈澱を段階(2)以後に残っている清澄液体の少なくとも一部分の存在において段階(2)に用いられる高い温度でしかも少なくとも50℃の温度までにし、十分な時間を与えてある付加的量の沈澱を得るようにすること、及び(4)段階(3)から生ずる固体沈澱物をハロゲンイオン交換剤と反応させることによつて、触媒が調整される。

特に好適な態様においては段階(2)以後に残っている清澄液体の少なくとも一部分は段階(3)が完結される前に除去される。最も望ましくは段階(2)以後に残っている清澄液体の少なくとも一部分は段階(3)が行なわれる前に除去される。

詳細な説明

第一の触媒成分を作るのに用いられる金属ハロゲン化合物は二ハロゲン化マグネシウムおよびハロゲン水酸化マグネシウムよりなる群から選ばれる。二ハロゲン化マグネシウムで意味される物質の例は $MgCl_2$ 、 MgF_2 、 MgI_2 、 $MgBr_2$ である。マグネシウムヒドロキシハライドで意味

される物質の例は $Mg(OH)Cl$ 、 $Mg(OH)Br_2$ 、 $Mg(OH)I$ が包含される。式 $MgCl_2 \cdot nED$ (式中EDは電子供与体である)の化合物のような一つ以上の電子供与体と複合化している金属ハロゲン化合物を用いることも又本発明の範囲である。代表的な電子供与体の例は水、アンモニア、ヒドロキシアミン、アルコール、エーテル、カルボキシル酸、エステル、酸塩化物、アミド、ニトリル、アミン、ジオキサン及びピリジンである。幾つかの特定のハロゲン化マグネシウム複合体の例は



$\text{MoCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ 、
 $\text{MoCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、
 $\text{MoCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、
 $\text{MoCl}_2 \cdot 6\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 、
 $\text{MoBr}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、
 $\text{MoCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 、
 $\text{MoCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 、
 $\text{MoCl}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、
 $\text{MoCl}_2 \cdot 6\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 、
 $\text{MoBr}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、
 $\text{MoCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 、
 $\text{MoCl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 、
 $\text{MoCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、
 $\text{MoCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、
 $\text{MoBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、
 $\text{MoBr}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、及び
 $\text{MoI}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{CONH}_2$ 、
 $\text{MoBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ 、
 $\text{MoCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ 、
 $\text{MoCl}_2 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ 、

る。このような化合物の例は、モノ、ジ、およびトリハロゲン置換チタン化合物であり、その残りの結合手は前記に枚举された基で満たされているものである。望ましいチタン化合物は各結合手が前記に枚举された基の一つによつて満たされている、ハロゲン化されていないチタン化合物である。

チタンテトラハイドロカルビルオキシドは、優れた結果をもたらしかも容易に入手可能なので、望ましいチタン化合物である。好適なチタンテトラハイドロカルビルオキシド化合物は一般式：



(式中、Rはそれぞれ、炭当り炭素原子約1乃至約20個含むアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリルおよびアラリル炭化水素基から個別的に選ばれ、そしてRは同一でも異つてよい)で表わされるものを包含する。好適なチタンテトラハイドロカルビルオキシドは例えばチタンテトラメトキシド、チタンジメトキシジエトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-n-プロトキシド、チタン-テトラヘキシルオキシド、

$\text{MoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び
 $\text{MoBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 及び類似物を包含する。

ハロゲン化金属を含む融合組成物を用いることもまた可能である。その例は $\text{MoCl}_2 \cdot \text{MoO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MoCl}_2 \cdot 3\text{MoO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MoBr}_2 \cdot 3\text{MoO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び類似物のような組成物を包含する。

商業的品位の二ハロゲン化マグネシウムを用いることが現在望ましい。これは従来的に「無水」と呼ばれているが、実際は二ハロゲン化マグネシウム一モル当り水を1モル以下含有する二ハロゲン化マグネシウム水和物である。「商業的無水」二塩化マグネシウムがその代表的な例である。

第1の融媒成分を作るのに用いられる遷移金属化合物はチタン化合物から選ばれるが、ここでチタンはハイドロカルビルオキシド、ハイドロカルビルイミド、ハイドロカルビルアミドおよびハイドロカルビルメルカプチドより成る群から選ばれる基の少なくとも一つに結合されているものであ

チタンテトラデシルオキシド、チタンテトラエキシルオキシド、チタンテトラシクロヘキシルオキシド、チタンテトラベンジルオキシド、チタンテトラ-p-トリルオキシド及びチタンテトラフェノキシドを包含する。

チタンテトラハイドロカルビルオキシドのうち、チタンテトラアルコキシドが一般的には望ましく、チタンテトラエトキシドが、この物質を適用することによつて得られる優れた結果故に特に望ましい。チタンテトラエトキシドはまた一般的に適度な価格で入手可能である。

遷移金属化合物のハロゲン化金属化合物に対するモル比は比較的広い範囲にわたつて選ばれ得る。一般的にはそのモル比は約10:1乃至

約1:10の範囲内であるが、最も通常的なモル比は約2:1乃至約1:2の範囲である。チタンテトラハイドロカルビルオキシドおよび二塩化マグネシウムが本発明の組成物質を形成するように選ばれる時には、チタン対マグネシウムのモル比約2対1が現在推奨されている。マグネシウム化

合物はすべて容易に溶液中に入ることが明らかであるからである。

本発明に用いられているハロゲン化金属化合物および遷移金属化合物は、それらの化合物および生成される製品に実質的に不活性な好適な乾燥（実質的に水を含まない）溶媒または希釈剤中でこれらの二つの成分を一括に、例えば遠渡操作によつて加熱することによつて通常は一緒に混ぜ合わされる。「不活性」なる言葉は、溶媒が製品の生成又は生成後の製品の安定性をそこなうようには溶解した成分と化学的には反応しないことを意味する。このような溶媒また希釈剤は、例えばn-ペンタン、n-ヘプタン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレンおよびその類似物を含む。ハロゲン化金属およびT、I化合物が接触される温度は、典型的には約50乃至約-100℃、望ましくは約10℃乃至約40℃の、広い範囲にて変り得る。一般的に使用溶媒又は希釈剤の量は広い範囲で選ばれ得る。通常は溶媒又は希釈剤の量はハロゲン化金属1グラム当たり約20乃至

約100ccの範囲内である。これら二つの成分がまぜあわされた後に用いられる温度もまた広い範囲で選ばれ得る。加熱工程が常圧にて行なわれる時には約15℃乃至約150℃の範囲内の温度にこれら二つの成分が保持されるのが通常である。明らかなことであるが使用圧力が常圧以上ならば使用温度はより高くなり得るであろう。加熱中に用いられる圧力は顕著なパラメーターであるようには見えない。

上記の溶媒または希釈剤に加えて、ニトロベンゼンやハロゲン化炭化水素、つまり塩化メチレン、クロロベンゼンおよび1, 2-ジクロロエタンのような、より分極性の溶媒又は希釈剤が用いられ得る。特に遷移金属化合物対ニハロゲン化金属化合物が2対1以外のモル比を有する本発明の組成物を作る時にはそうである。さらに、例えばエタノール、n-ブタノール及び類似物のようなノルマル飽和アルカノール及び飽和エーテル、特に例えばテトラヒドロフランのような飽和環式エーテルが単独であるいは前記の溶媒又は希釈剤と組合

わせて本発明に従う触媒組成物を製造するのに用いられ得る。例えば約50/50の容積/容積比を有する、例えばn-ヘキサンとテトラヒドロフランのような混合物のような混合溶媒又は希釈剤が、比較的溶解させ難い、炭化水素溶解性ニハロゲン化金属を溶解させるのに用いられ得る。第一の触媒成分を溶解させる、二つ以上の上記溶媒の他の好適な混合物も勿論用いられ得て、当技術分野で通常の技能を有する者によつて容易に決定され得る。

一般的には、これら二つの成分を共に加熱するのに必要な時間は約5分乃至約10時間の範囲内であるが、たいいていの場合は約15分乃至約3時間の範囲内の時間で十分である。加熱操作に引続いて、生じた溶液は所望ならば本溶解物質または異物固体を除去するために濾過され得る。

第一の触媒成分の溶液が第二の触媒成分と反応させられる時に、その溶液に第一の触媒成分の副製品に存在した固体が含まれないならば、一般にはより良好な結果が得られる。

第二の触媒成分は有機アルミニウム化合物より成り、それは例えば、式 $R'{}_2AlX$ のシハイドロカルビルアルミニウムモノハライド、式 $R'AlX_2$ のモノハイドロカルビルアルミニウムジハライド、式 R'_3AlX_3 のハイドロカルビルアルミニウムセスキハライドおよび式 R'_3Al のトリハイドロカルビルアルミニウム（上記式中、 R' はそれぞれ基当り1乃至20個の炭素原子を含む直鎖および枝分れ鎖ハイドロカルビル基で、同一でもよく異つていてもよいものであり、 X はそれぞれハロゲン原子であり同一でも異つていてもよい）のようなものである。このような化合物の代表的かつ特定の例の幾つかは、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、ジエチルメチルアルミニウム、メチルアルミニウムジプロマイド、エチルアルミニウムジプロマイド、エチルアルミニウムジイオダイド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ドデシルアルミニウムジプロマイド、ジメチルアルミニウムジプロマイド、ジエチルアルミニウムジクロライド、ジ

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

イソプロピルアルミニウムクロライド、メチル・ n -プロピルアルミニウムブロマイド、 η - n -オクチルアルミニウムブロマイド、 η -フェニルアルミニウムクロライド、 η -シクロヘキシルアルミニウムブロマイド、 η -イソシルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムセスキプロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキオダイド及び類似物を含む。エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムクロライド、及び η -エチルアルミニウムクロライドが用いられて良好な結果を得てきており、従つて望ましいものである。最も望ましい有機アルミニウムハライド化合物はエチルアルミニウムセスキクロライドであり、最良の結果をもたらした。

第一の触媒成分の遷移金属化合物の第二の触媒成分に対するモル比は比較的広い範囲にわたつて選ばれ得る。一般的には第一の触媒成分の遷移金属対第二の触媒成分のモル比は約10:1乃至約1:10の範囲内であり、より一般的には、

添加され得るということが、第一と第二の成分との混合に関して注記される。

有機アルミニウム化合物全部または少なくとも一部が第一の触媒成分溶液と一緒にされた後に、生じた混合物は二つの成分の混合に用いられた温度より高い温度にまで加温され、当該温度は少なくとも50℃、より一般的には約50℃乃至約150℃の範囲、より望ましくは約50℃乃至約110℃、そしてさらにより望ましくは約90乃至約110℃の温度である。この混合物はある付加的な沈殿が生成するにいたる十分な時間にとつてその範囲の温度に維持される。固体の収率および最終的な触媒全体特性に関する最良の結果をこの熱処理によつて得るために必要な正確な時間は、通常の実験によつて決定され得る。典型的には、この熱処理は約15分乃至約5時間の間維持されよう。熱処理の間攪拌することが一般には望ましい。

上述の熱処理後に固体がハロゲンイオン交換剤、すなわち固体のハロゲン量を増加させ得、且つ固

約2:1乃至約1:3の範囲である。後者の範囲内のモル比が特に活性なエチレン重合触媒として用いられ初る触媒を通常製造するからである。

上記のハロゲン化金属化合物/遷移金属化合物の溶液(好適な溶媒中で回収された組成物を溶解させることによつて生成されるもの、あるいは溶媒から組成物を回収することなく最初に生成されたもの)が次いで触媒の第二成分、望ましくは第二成分の炭化水素溶液と混ぜ合わされる。溶液から沈殿する固形反応生成物が形成される。

上記の第一及び第二触媒成分を混合する時に用いられる温度は広い範囲にわたつて選ばれ得る。使用温度は約-100℃乃至約70℃の範囲内であるのが一般的である。第一と第二の触媒成分が50℃以下の温度で混ぜあわされる場合に本発明は特に有用である。第一の触媒成分と第二の触媒成分とが混合される時に熱が発生するので、混合速度は所望のように調節されるのが望ましく、比較的一定の混合温度を維持するためには付加的な冷却が用いられる。どちらの成分も他方のそれへ

体の重合活性を増加させ得る化合物と一緒にさせられる。好適と考えられるハロゲン化剤の典型的な例は、H、S、C、B、Si、Sn、Ge、P、Ti、Zr及びVより成る群から選ばれる元素に結びつけられているハロゲンを少なくとも一つ有する化合物を含む。そのような化合物の幾つかの典型的な例は、 CCl_4 、 BCl_3 、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 PCl_3 、塩化ベンゾイル、塩化アセチル、 HCl 、 Si_4Cl_{10} 、 $C_2H_5SiCl_3$ 、 CH_3ICl_2H 、 $(CH_3)_2SiCl_2$ 、 $Si(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 、 $VOCl_3$ 、 Si_2OCl_6 、 $SOCl_2$ を含む。ハロゲン化剤の混合物を用いることもまた可能である。Ti、Zr、またはVのハロゲン化物、特に $TiCl_4$ のようなチタニウムテトラハライドを用いることが現状では所望されている。

絶對的に必要というのではないけれども、この固体をハロゲンイオン交換剤と接触させるに先立

つて、可溶物質を離くために固体を洗浄することが一般的には所望されている。代表的には、*n*-ペンタン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、*n*-ヘキサン、キシレンなどのような液体炭化水素がこの洗浄段階には用いられるであろう。

一般的には、この触媒をハロゲンイオン交換膜で処理することは、例えば*n*-ペンタン、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレンおよび類似物のような好適な希釈剤中で行なわれ、その処理工程を容易ならしめる。処理温度は比較的広い範囲にわたって選択され得るが通常は約0℃乃至約200℃の範囲内である。

処理時間もまた広い範囲にわたって選ばれ得る一般には約10分乃至約10時間の範囲内である。ハロゲンイオン交換膜の固体に対する重量比は比較的広い範囲にわたって選ばれ得るが、その比は一般的には約10:1乃至約1:10の範囲内であり、より一般的には約7:1乃至約1:4である。過剰のハロゲン化剤は触媒に悪影響を与えるように見受けられるけれども、それは明らかなよ

うに費用を余計にかけることになる。触媒固体をハロゲンイオン交換膜で処理する操作に引続いて、過剰のハロゲンイオン交換膜が例えば*n*-ヘキサンまたはキシレンのようなすでに開示された型の炭化水素のごとき乾燥（水を実質上含まない）液体で洗浄することによつて除去される。この結果得られた製品、つまり触媒は乾燥後、水を含まない窒素下で貯えられる。

本発明の特に望ましい態様においては段階②後に残る清澄液の少なくとも一部が段階③が完結される前に除去される。この清澄液は好適な方法で除去され得る。一つの技法は、単純に固形物を沈降させ、次いでこの固形物を逃がさないように注意しながら液体を注意深く流し出す操作を含むものである。この清澄液を取出す所望の方法は、望ましい固形物の損失をきたさないようにしてある内部濾過器を含む沈降管の使用を包含する。清澄液の取出しを包含する以下に記載の触媒調製には、この沈降濾過管が用いられた。

取出される清澄液の量は、所望の結果次第によ

つて広い範囲にわたって変り得る。しかし、現在のところは全清澄液容積の約1/4乃至約5/8、より望ましくは容積の約1/2乃至約3/4を抽出することが所望されている。清澄液の部分を出すと、触媒とともに生成されたポリマー中に残存するチタニウムの量が減少することになる。また、より活性な触媒が得られることにもなる。最も所望の態様においては、この液体の沈降分離なしに調製された触媒を用いて得られる水準よりむしろ低い水準の微粉ポリマーを有するポリマーが得られることになる。

本発明の触媒は数多くの重合性化合物の重合に有用である。本発明の触媒によつて単独重合又は共重合され得るオレフィン類は脂肪族モノ-1-オレフィンを包含する。どのモノ-1-オレフィンに用いるのも本発明は好適のように見えるけれども炭素原子2乃至18個を有するオレフィンが最もしばしば用いられるであろう。モノ-1-オレフィンは本発明の方法に従つて粒子法または溶液法のいずれかを用いて重合され得る。脂肪族モ

ノ-1-オレフィンは他の1-オレフィンおよび/または他のより少ない数の他の不飽和2重結合単量体、つまり1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、スチレン、アルファ-メチルスチレンおよびこの触媒をこわさないような同様な不飽和2重結合単量体と共重合され得る。

本発明の触媒は共役ジオレフィンの単独重合体及び共重合体を調製するのにもまた用いられ得る。一般的には共役ジオレフィンは分子一個当たり4乃至8個の炭素原子を含む。好適な共役ジオレフィンの例は1,3-ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、および1,3-オクタジエンを包含する。上記の共役ジオレフィン以外に、好適な共単量体は以前に記載のモノ-1-オレフィンおよびビニール芳香族化合物一般を包含する。幾つかの好適なビニール芳香族化合物は分子当たり約8乃至約14個の炭素原子を有するものであり、例えばスチレンおよび4-エチルスチレンのような各種のアルキルスチレンおよび1-ビニールナフタレ

ンのようなものを包含する。

共重合混合物中の共役ジオレフィンの重量パーセントは比較的広い範囲にわたって選択され得る。一般的には共役ジオレフィンの重量パーセントは約10乃至約95重量パーセントであり他の共重合体は約90乃至約5重量パーセントである。しかし、共役ジオレフィンの重量パーセントは約50乃至約90重量パーセントで他の共重合体は約50乃至約10重量パーセントであることが望ましい。

本発明の一つの面におけるものであるが、本発明の触媒は、極めて高い生産性が得られたのでエチレンのようなモノ-1-オレフィンの重合に対して特に効果的であることが見出され、従つてエチレンのようなモノ-1-オレフィンは本発明の触媒とともに用いるのに好適な単量体である。

本発明の触媒と一緒に共触媒を用いることはすべての場合において必ずしも必要ではないかもしれないが、共触媒を用いることが、最適な結果を得るには推奨される。本発明に従つて用いるのに

もよく、あるいはイソブタンのバッチ下にある仕込口から両方ともに同時に仕込まれてもよい。仕込口を閉じた後に、用いられるならば、水素が添加され、次いでイソブタンのような希釈剤が反応器に添加される。反応器は加熱され、例えばエチレンを重合するには最良の結果を得るように、一般には約50℃乃至約120℃の範囲内である温度にまで上げられる。次いで、エチレンが受け入れられ、最良の結果を得るには約0.5 MPa乃至約5.0 MPa (7.0~72.5 psig) の範囲内の分圧に維持される。所定の反応期間の終了時には、重合反応が停止され、未反応のオレフィンとイソブタンが放出される。反応器が開かれ、ポリエチレンのような重合体が自由流動性白色固形物として集められ、乾燥されて、製品が得られる。

連続法においては、例えばループ型反応器のような好適な反応器に、好適な量の溶媒あるいは希釈剤、触媒、共触媒、重合可能化合物および(もしあるならば)水素がおのぞみの順序で連続的に仕込まれる。反応生成物は連続的に抽出され重合

好適な有機金属共触媒は、遷移金属ベースの重合触媒と共に用いて好適であると一般に見出された有機金属化合物と同一である。幾つかの代表的例は、例えばアルキルリチウム、グリニャール試薬、ジアルキルマグネシウム化合物、ジアルキル亜鉛化合物、および有機アルミニウム化合物で、金属がI、II、およびIII族から選ばれる有機金属化合物を包含する。有機金属共触媒のうち、有機アルミニウム共触媒が所望され、典型的な例は、当触媒の第2成分として用いるのに好適なような上に記載のものを包含する。トリエチルアルミニウムが所望のものである。この化合物は後に記載の実験において優れた結果をもたらしたからである。

上に記載の触媒および共触媒を用いる本発明に従う重合法はバッチ方式でも連続方式でも行なわれ得る。バッチ法では、例えば攪拌機付オートクレーブが、最初に窒素でバッチし、次いで例えばイソブタンのような好適な化合物でというようにして調製される。触媒および共触媒が用いられる時には、どちらか一方がまず反応器に仕込まれて

体が適宜に回収される。通常は希釈剤(溶媒)および未反応単量体を蒸散させ、それから、得られた重合体を乾燥させる。

本発明の触媒で作られるオレフィン重合体は射出成形、回転成形、フィルム押出などのような従来のオレフィン重合体成形法によつて製品を調製するのに有用である。例えば本発明の触媒で作られるポリエチレンは、射出成形を行うのに特に望ましい狭い分子重分布を有しているのが典型的である。さらに、上に一般的に記載のように作られるポリエチレンは重合域から回収される時に約0.43 g/ccの望ましい高い嵩さ密度を有している。その上、記載のように作られるポリエチレンは高い水準の剛性、例えば高い曲げ係数によつて特性づけられ、この特性は多くの適用においてまた望ましいものである。

本発明およびその利点は以下の実施例によつてさらに明らかに示されるであろう。

実施例 1

本発明触媒の調製

実質的に水および酸素を含まない100ガロン(378ℓ)フアウドラー(Pfaundler)反応器にヘキサン57ガロン(216ℓ)、(約1重量パーセントの水を含む)粉末 MgCl_2 6.17ポンド(29.4モル)および $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 27ポンド(53.7モル)が N_2 雰囲気下に仕込まれた。攪拌された混合物が100℃にて1時間加熱され次いで30℃に冷却された。この混合物に、n-ヘキサン中にEASC 25.4重量パーセント含む溶液58.5ポンド(EASC 26.8モル)が2時間にわたって添加され、その温度は約30℃に維持された。使用されたモル比は、 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$: MgCl_2 が1.83:1、 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$: EASC が1.96:1、そして MgCl_2 : EASC が1.08:1に相当する。攪拌されているスラリーは90°乃至100℃にて2時間近く(1.95時間)加熱され、さらに30分間攪拌が続けられ、その温度は30℃に下げられた。固体が沈降させられ、母液が分離され、n-ヘキサン50ガロ

ン(189ℓ)が添加され、このスラリーと混合された。また固体が沈降させられ、上澄み液が分離され、n-ヘキサン40ガロン(151ℓ)が添加され、上記の操作が繰返えされた。最後に、n-ヘキサン40ガロンがスラリーと混ぜ合わされ、この30℃の攪拌されている混合物に TiCl_4 36ポンド(86モル)が添加され、 TiCl_4 : 最初の MgCl_2 の計算重量比が5.83:1になった。この混合物は30℃で60分間攪拌され、固形物が沈降させられ、母液が分離されn-ヘキサン50ガロンが添加され、スラリーと混合された。上澄液が分離され、スラリーが前のように4回洗浄された。最初の3回の洗浄には1回当たりn-ヘキサン40ガロン、最後の洗浄にはn-ヘキサン33ガロン(125ℓ)が用いられた。最後の液からの分離がなされ、187ポンド(85キログラム)の重さの触媒スラリーが窒素を含む乾燥容器に送られて貯えられた。

実施例2

比 較

実質上水および酸素を含まない100ガロンフアウドラー反応器に、n-ヘキサン57ガロン、本発明の触媒を作るのに用いられる粉末 MgCl_2 12.35ポンド(58.8モル)および従前に用いられた $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 54ポンド(107.4モル)が仕込まれた。攪拌されている混合物が100℃で1時間加熱され、次いで前のように30℃に冷却された。この混合物に4時間にわたって、従前に用いられたのと同じEASC溶液117ポンド(53.6モルのEASC)が添加され、この温度は約30℃に維持された。 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$: MgCl_2 、 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$: EASC、および MgCl_2 : EASCの使用モル比は本発明の触媒のものと同であった。固形物が沈降され、もはや加熱せずに母液はただちに分離された。前のように固形物はn-ヘキサン50ガロンで一度、n-ヘキサン40ガロンで一度洗浄された。最後に、n-ヘキサン40ガロンが添加され、2 psi (14 KPa)

より低くまで減圧されていたフアウドラー反応器の真空圧が5分間エチレンで20 psi (138 KPa)まで加圧され、次いで2 psi より低く減圧された。EASC溶液16ポンド(7.45モルのEASC)が添加された。30分間混合の後に、残余のエチレンが窒素でバージされ、固形物が沈降され上澄液が除去され、固形物が前のように1回当たりn-ヘキサン33ガロンを用いて2回洗浄された。最後にn-ヘキサン33ガロンが TiCl_4 36ポンドとともに添加され、 TiCl_4 : 最初の MgCl_2 の計算重量比が2.91:1となった。 TiCl_4 処理および製品の精製が正確に従前通りに行なわれた。触媒上に8.1重量%の前ポリマーを含み、179.5ポンド(81.6キログラム)の重さの最終触媒スラリーが窒素を含む乾燥容器に送られて貯えられた。

実施例3

エチレン重合体の製造

エチレン単独重合体とエチレン/1-ヘキサン

表Ⅰの実験1、2で得られた結果が示すところは、本発明の触媒と比較触媒とが類似な反応条件下では活性の点では略々等しいということである。実験3-8は、重合条件および1-ヘキセン濃度の広い範囲にわたってエチレン/1-ヘキセン共重合体生成の活性を本発明の触媒が維持していることを示すものである。

表Ⅰに示される条件を用いて製造された多くの重合体の性質は表Ⅱに示される。

表Ⅱ
重合体の性質

実験番号	触媒番号	比 重	成 形	MI	Ti	200メツシュ	100メツシュ	分
1	1P	0.457	0.9671	29	2.4	4.1	17	
2	2P	0.425	0.9661	31	11	3.9	24	
3	3P	0.439	0.9547	30	7.8	2.0	20	
4	4P	0.432	0.9541	18	7.1	1.3	18	
5	5P	0.439	0.9532	15	6.9	1.5	20	
6	6P	0.351	0.9541	1.0	6.3	0.82	12	
7	7P	0.400	0.9390	1.3	7.1	0.54	11	
8	8P	0.405	0.9406	3.0	7.5	1.2	12	

表Ⅱに示される結果が類似なメルトインデックスおよび成形密度値の実験1P（比較触媒）および実験2P（本発明触媒）において示すところは、本発明触媒が比較触媒よりも優かではあるが200メツシュより小さい微粉重合体を少なくしか生成しないということである。これは本発明触媒を製造することはプロセスの観点からは微粉重合体を少なくするためにポリポリマーを用いなければならない比較触媒を製造することより便利であるからして、重要である。しかし、本発明触媒は比較触媒よりも100メツシュより小さい微粉ポリマーを優かではあるが多く生成する。粗ポリマー粉末の芯さ密度は比較触媒によるものよりも本発明によつて作られるポリマーに対するほうが優かではあるが小さいように見られる、芯さ密度の差は処理の点からは重要ではない。

本発明の触媒は比較触媒よりも多くのチタンを含有しており、それはポリマー中に見出されるより高い水準のチタン濃度に反映されている。しかしこの高い水準のチタンは許容し得るものであり、

当技術によく知られている酸化防止剤とともに、例えばステアリン酸カルシウム塩のようなステアリン酸金属塩を含む好適な安定化系を用いることによつて相殺し得るものである。

試験例3P～8Pは、多くのメルトインデックスおよび密度値を有する広い範囲のエチレン単独重合体および共重合体が発明の触媒によつて作られ得ることを示すものであり、従つて本発明触媒が商業的品質のポリマーを製造するのに多様性を有していることを証明するものである。

本発明（実施例1）に従つて製造された触媒およびポリポリマーがつけられた従来技術触媒（実施例2）の粒子寸法を分析してみると、本発明触媒の平均は7.7ミクロンであり、一方比較触媒は87ミクロンであることが示される。さらに本発明触媒粒子の10重量パーセントは寸法4ミクロンより小さく、一方比較触媒粒子の僅か0.6重量パーセントがこの寸法範囲である。同触媒の極めて大きな寸法差にもかかわらず、略々等量の、200メツシュ寸法より小さい微粉ポリマーがル

ープ型反応器でこれら両触媒から製造された。考えられることは、本発明の触媒粒子はループ型反応器中での乱流的条件下においてその寸法安定性（剛性）を保持し、つまり摩滅に耐性であり、従って200メッシュ以下のポリマー粒子を比較的小さい量しか生成しないということであろう。このことは、本発明の触媒にとっては、ループ型反応器での混合法で生成される微粉ポリマーの量を決定するのに最も重要な役割を果たすのは、粒子全体の特性であり、決して粒子寸法や粒子寸法分布ではないことを示唆するものである。

実施例4

触媒の調製

100ガロンフアウドラー反応器において、一連の5つの触媒が調製された。それぞれの触媒調製においては初期成分として、n-ヘキサン57ガロン、以前用いられた粉末 MgCl_2 4000グラム（42.0モル）および $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 38.5ポンド（76.5モル）が用いられた。攪拌されている混合物が100℃で1時間加熱さ

30℃におけるEASCの添加が完結した後、攪拌されている混合物は100℃に加熱され、そこで20分間保持され、次いで攪拌を続けながら30℃に冷却された。攪拌が停止され、固形物は1時間静置され沈降させられた。約300ポンド（約53ガロン）の上澄み液、つまり母液が次に分離され、その操作は、95分間を要した。固形物はn-ヘキサンの一部を用いて洗浄され、以下触媒の調製が実施例1に記載のように再開された。触媒D:

30℃におけるEASC添加が完結した後、攪拌が停止され、母液すなわち母液の約1/4（約75ポンド、約13ガロン）が10分間で分離された。攪拌が再開されて、残りの混合物が100℃に加熱され、そこに20分間保持された。次いでこの混合物は30℃に冷却され、1時間静置され固形物が沈降させられた。母液の残りの3/4が分離され、その操作は70分を要した。得られた固形物はn-ヘキサンで洗浄され、触媒の調製が以降前と同じようにして再開された。

れ、 N_2 雰囲気中で30℃へ冷却され従前のように溶液が作られた。それぞれ攪拌された溶液が、n-ヘキサン中にEASC 25.4重量パーセントを含む溶液83.5ポンド（EASC 38.9モル）と3時間にわたって混ぜあわせられ、その間反応温度は約30℃に維持された。用いられたモル比は、 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$: MgCl_2 が1.82 : 1、 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$: EASCが1.97 : 1、また MgCl_2 : EASCが1.08 : 1に相当した。生じた固形物が前の実施例に記載のようにn-ヘキサンで洗浄される前にそれぞれの生じたスラリーがなされた処理は以下に示される。洗浄された固形物は TiCl_4 38.0ポンド

（86.0モル）と1時間にわたって混ぜあわせられ、生じた触媒スラリーは沈降され、得られた固体はすべて前に記載のようにn-ヘキサンで洗浄された。調製のそれぞれにおいて、 TiCl_4 : はじめの MgCl_2 の重量比計算値は4.40 : 1であつた。

触媒C:

触媒E:

30℃におけるEASCの添加が完結した後、攪拌が停止され、母液の1/2（約150ポンド、約26ガロン）が15分間で分離された。攪拌が再開され、残りの混合物が100℃に加熱され、そこに20分間保持された。この混合物は次いで30℃に冷却され、45分間静置されて固形物が沈降させられた。母液の残りの1/2が次いで分離され、その操作は65分を要した。固形物はn-ヘキサンで洗浄され、前と同じように触媒調製が再開された。

触媒F:

30℃におけるEASCの添加が完結した後、攪拌が止められ、母液の約3/4（約225ポンド、約40ガロン）が26分間で分離された。攪拌が再開され、残りの混合物が100℃に加熱され、そこに20分間保持され、次いで30℃に冷却された。20分間静置され固形物が沈降した。母液の残りの1/4が次いで分離されたが、この操作には10分間を要した。固形物はn-ヘキサンで洗

作され、前と同じように触媒調製が再開された。

触媒 G:

EASC の 30℃ における添加が完結した後、攪拌が停められ、母液 (約 300 ポンド、約 53 ガロン) が 42 分間で分離された。n-ヘキサン 13 ガロン (49 l) が反応器へ次いで添加され、攪拌が再開された。この混合物は 100℃ に加熱され、そこに 20 分間保持され、次いで 30℃ に冷却され、25 分間静置され固形物が沈降した。約 13 ガロンの n-ヘキサンが 15 分間で分離された。得られた固形物は n-ヘキサンで洗浄され、触媒調製が前のように再開された。

触媒 C~G として回収された最終触媒スラリーの重量は 178.5 乃至 180.5 ポンドの範囲であつた。

実施例 5 - エチレン重合

19. 8 ガロンのループ型反応器中にて実施例 4 の本発明触媒の一部を用いてエチレン単独重合体が調製された。この一連の実験において、エチレン濃度は希釈剤基準で 5.9 乃至 6.1 モルバ

ーセントの範囲であつた。また水素:エチレンのモル比は 0.147 乃至 0.172 の範囲であつた。ポリエチレンの生産速度は平均約 25 ポンド/時で、反応器の固形物重量計秤値は定常状態条件下で約 32 乃至約 34 ポンドの範囲であつた。すべての実験例で、反応温度は 102℃ が採用され見かけ反応圧は 595 psia であり、攪拌機速度は 1850 であつた。

用いられた他の条件および得られた結果は表 III に示される。

重合体が回収され、安定化され、選ばれた物性値が実施例 3 に記載のように決定された。結果は表 IV に示される。

表 III

ループ型反応器におけるエチレン重合体製造

実験番号	触媒番号	TEA ppm	モル% H ₂	重合時間 時 分	触媒生産性 kg/g 固体触媒
9	C	50.8	0.87	1.29	27.3
10	D	28.0	0.95	1.27	32.9
11	E	28.1	1.0	1.25	42.8
12	F	28.2	0.96	1.25	44.7
13	G	34.1	0.90	1.30	42.5

表 III に示される触媒生産性結果の示唆するところは、分離された母液の量が実験例 9 の触媒 C におけるゼロから実験例 12 の触媒 F における 3/4 に増加するに従つて触媒活性が増大することであり、しかも後者の実験例 12 がこの一連の実験では最速に近いことである。1/2 の母液が分離された実験例 11 の触媒 E および母液が実質的に全部分離された実験例 13 の触媒 G は約等しい活性で触媒 F より少し低い活性である。

表 IV 重合体は異	比 例	重合度	g/α 新 末	ML g/100g	T1 ppm	重合体微粉	
						-200メツシュ	-100メツシュ
		9P	0.418	0.9673	11.6	6.6	20
		10P	0.410	0.9673	8.5	7.3	20
		11P	0.429	0.9676	6.5	5.0	19
		12P	0.431	0.9671	5.9	3.0	15
		13P	0.439	0.9675	5.5	6.9	20
	実験番号	9					
		10					
		11					
		12					
		13					

固かであるが、より多い微粉を生成させた。つまり実験9の触媒で作られた場合200メツシュ以下微粉は6.6重量パーセントに対してこの場合200メツシュ以下微粉7.3%であつた。

試料11Pおよび12Pの微粉を分析した結果が示すところによると、EASCでの沈降段階において母液の1/2、特に3/4を分離して調製された触媒は、この一連の実験で用いられた他の触媒のどれよりも実質的に低い、200メツシュ以下のポリマーを製造する傾向を示している。試料11Pは200メツシュ以下微粉5.0重量パーセントで試料12Pは200メツシュ以下微粉僅か3.0重量パーセントであつた。

実施例4、5に実証されている結果は、ポリマー微粉の調製のための付加的プリポリマーを必要としない活性エチレン重合触媒が作られ得ることを示唆している。さらに、残余の混合物を加熱し、次いで触媒調製を続ける前に、EASCでの沈降段階で得られる母液の約1/4乃至約5/6(測定値)を沈降分離することによつて、良好な触媒活性を

表IVの結果は、略等しいメルトインデックスにおいてすべての重合体は略等しい粉末密度を有することを示す。しかしデータの示すところによると、沈降段階後に母液の一部をEASCで除去することはこの触媒で作られた重合体の残余チタン水準を顕著に低下させ得ることである。この処理を行うと、また重合体微粉の生成に関するかぎりエチレン重合の触媒活性と触媒性状を顕著に変性され得る。この結果はまた、この処理によつて、母液の除去量を増加するにつれて重合体のかさ密度を僅かではあるが大きくなるように触媒を変性することができるようになることを示唆している。

実験10~12で用いられた本発明触媒は、EASCでの沈降段階から生ずる母液のそれぞれ1/4、1/2および3/4が除去されて作られたものである。その後に分られた組成物が加熱され、触媒調製が再開されたものである。

試料10Pのポリマーは試料9PのポリマーよりT1含有量が少ない。この触媒(実験10)は

保持すること、微粉ポリマーのすぐれた制御を得ること、およびポリマー中の残余チタンを実質的に減少させることが可能となる。

代理人 磯 村 昭